

9



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 198 07 992 C 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 J 3/24**  
C 08 F 265/00  
C 08 G 73/06

②① Aktenzeichen: 198 07 992.3-43  
②② Anmeldetag: 26. 2. 98  
④③ Offenlegungstag: -  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 15. 7. 99

**DE 198 07 992 C 1**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**

Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② **Erfinder:**

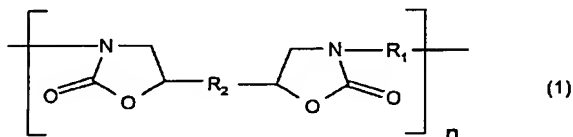
Funk, Rüdiger, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;  
Frenz, Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE;  
Riegel, Ulrich, 60386 Frankfurt, DE; Weismantel,  
Matthias, 63637 Jossgrund, DE; Engelhardt, Fritz,  
Dr., Virginia, US; Daniel, Thomas, Dr., Virginia, US;  
Funk, Rüdiger, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;  
Frenz, Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE;  
Riegel, Ulrich, 60386 Frankfurt, DE; Weismantel,  
Matthias, 63637 Jossgrund, DE; Engelhardt, Fritz,  
Dr., Chesapeake, Va., US; Daniel, Thomas, Dr.,  
Chesapeake, Va., US

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:**

US 47 74 309

⑤④ **Verfahren zur Vernetzung von Hydrogelen mit Bis- und Poly-2-oxazolidinonen**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenachternetzung wasserabsorbierender Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere mit einer Oberflächenachternetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Bis-2-Oxazolidinon oder ein Poly-2-Oxazolidinon, enthaltend Struktureinheiten der Formel



worin R<sub>1</sub> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, mit Kohlenwasserstoffen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl oder ein anderer substituerter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylenrest, R<sub>2</sub> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl und n eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeuten, oder ein Gemisch von Bis-2-Oxazolidinonen und Poly-2-Oxazolidinonen gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

**DE 198 07 992 C 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen durch Einpolymerisieren von Bis- und Poly-2-oxazolidinonen.

- 5 Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

- 10 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z. B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenden und abgesiebten Polymerpartikel.

- 15 Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in der EP-A-0 349 935 beschrieben.

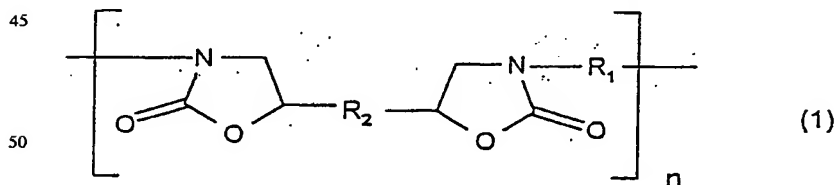
- 20 Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität. Diese ist zwar, was den chemischen Umsatz betrifft, erwünscht, birgt aber ein höheres toxikologisches Potential. Die Verarbeitung derartiger Vernetzer im Produktionsbetrieb erfordert besondere Schutzvorkehrungen, um den Anforderungen der geltenden Sicherheitsbestimmungen und der Arbeitsplatzhygiene gerecht zu werden. Darüber hinaus erscheint die Verwendung derartig modifizierter Polymere in

- 25 Hygieneartikeln bedenklich. Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt. Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-4 666 983 sowie US-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hiernach bei Temperaturen von 120–250°C durchgeführt. Das Verfahren hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Veresterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur relativ langsam abläuft.

- 30 Somit bestand die Aufgabe darin, unter Verwendung relativ reaktionsträger, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger Verbindungen eine im Vergleich zum Stand der Technik ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe war so zu lösen, daß die Reaktionszeit möglichst kurz und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sind. Im Idealfall sollten dieselben Reaktionsbedingungen herrschen wie bei der Verwendung von hochreaktiven Epoxiden.

- 35 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Bis- und Poly-2-Oxazolidinone hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe geeignet sind. Insbesondere kann die Reaktivität dieser Vernetzer durch Zugabe von anorganischen oder organischen sauren Katalysatoren gesteigert werden. Als Katalysatoren geeignet sind die bekannten anorganischen Mineralsäuren, deren saure Salze mit Alkalimetallen oder Ammonium, sowie deren Anhydride. Geeignete organische Katalysatoren sind die bekannten Carbonsäuren, Sulfonsäuren sowie Aminosäuren.

- 40 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Bis-2-Oxazolidinon oder ein Poly-2-Oxazolidinon, enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen Formel



- 55 worin R<sub>1</sub> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, mit Kohlenwasserstoffen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl oder ein anderer substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylenrest, R<sub>2</sub> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl und n eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeutet, oder ein Gemisch von Bis-2-Oxazolidinonen und Poly-2-Oxazolidinonen gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

- 60 Steht R<sub>1</sub> für einen Alkyl- oder Alkenylrest, so bedeutet es vorzugsweise einen solchen Rest mit einer Kettenlänge von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. R<sub>2</sub> bedeutet vorzugsweise einen Alkylrest mit einer Kettenlänge von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen.

- Endständige Struktureinheiten der Formel 1 sind endgruppenverschlossen. Als Endgruppe kann jeder Rest verwendet werden, der in die Bis-2-Oxazolidinone oder Poly-2-Oxazolidinone eingeführt werden kann, und der an diesen Verbindungen chemisch stabil ist. Geeignete Reste, mit denen die Struktureinheiten der Formel 1 endgruppenverschlossen werden können, sind beispielsweise Wasserstoff, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, mit Kohlenwasserstoffen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl oder ein anderer substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylrest.

n bedeutet vorzugsweise eine Zahl zwischen 1 und 10, besonders bevorzugt zwischen 3 und 6. Die Temperatur zur Nachvernetzung beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 250°C, insbesondere 50–200°C, speziell zwischen 100–180°C.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Oberflächennachvernetzungslösung kann ein saurer Katalysator zugesetzt werden. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw. organischen Säuren und deren korrespondierende Anhydride verwendbar. Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Insbesondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Boro-

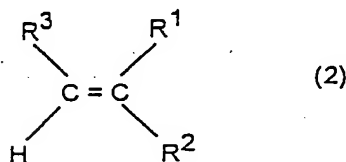
oxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentaoxid, und Ammoniumdihydrogenphosphat. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß eine Lösung des Oberflächennachvernetzers auf das trockene Grundpolymerpulver aufgesprüht wird. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern und Sprühmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, <sup>®</sup>BEPEX-Mischer, <sup>®</sup>NAUTA-Mischer, <sup>®</sup>SHUGGI-Mischer oder <sup>®</sup>PROCESSALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden. Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z. B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die Verweilzeit bei der bevorzugten Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner liegt bei 5 bis 90 Minuten, bevorzugt bei weniger als 30 Minuten, ganz besonders bevorzugt bei weniger als 10 Minuten.

Als inertes Lösemittel bevorzugt ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel, wie beispielsweise bestimmte Ester und Ketone eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung 10–90 Gew.-%, bevorzugt 30–70 Gew.-%, insbesondere 40–60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt werden sowie Gemische mehrerer Alkohole (z. B. Methanol + Glycerin + Wasser). Besonders bevorzugt ist die Verwendung folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propandiol sowie 1,3-Propandiol. Die Oberflächennachvernetzungslösung wird in einem Verhältnis von 1–20 Gew.-% bezogen auf die Polymermasse eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 2,5–15 Gew.-% bezüglich Polymer. Der Vernetzer selbst wird dabei in einer Menge von 0,01–1,0 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Polymer verwendet.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001–10 mol.-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionseller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie z. B. Pentaerythritoltrialylether oder Trimethylolpropandiallylether).

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pffropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pffropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A-26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 205 674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-4 057 521, US-4 062 817, USA 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

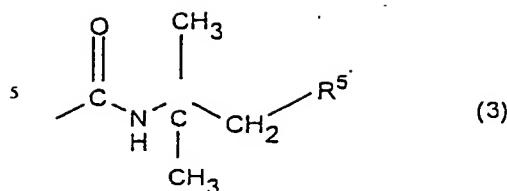
Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Desweiteren sind wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid geeignet. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel 2



worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R<sup>2</sup> -COOR<sup>4</sup>, eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel 3

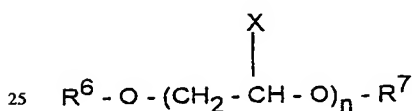


R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,  
 R<sup>4</sup> Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und  
 R<sup>5</sup> eine Sulfonfylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol. Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Geeignete Pfpfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pfpfptopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die allgemeinen Formel



worin

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,

x Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl oder Phenyl. Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Pfpfocopolymere.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d. h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenebisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylfester, Tetraallyloxethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie alkoxylierte Varianten davon.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15 bis 50 Gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfpfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators, vorzugsweise ohne mechanische Durchmischung, unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1,169 (1947)), polymerisiert.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisation kann auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden. Solche sind beispielsweise organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfid, Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen verwendet werden. Redoxsysteme enthalten als reduzierende Komponente im allgemeinen eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure oder Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in DE-C-13 01 566 beschrieben sind.

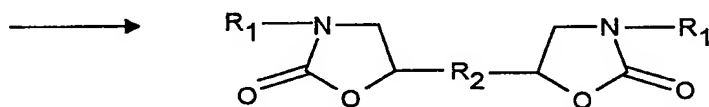
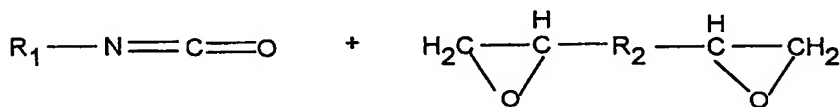
Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisate im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Die erhaltenen Gele werden zu 0-100 mol.-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, bevorzugt zu 25-100 mol.-%, und besonders bevorzugt zu 50-85 mol.-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorg-

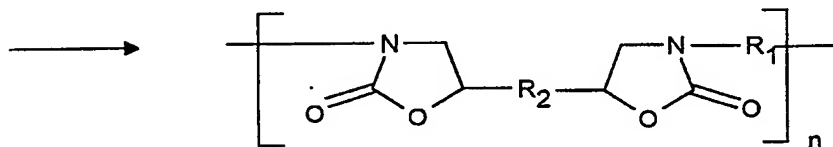
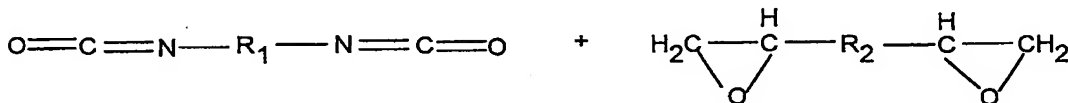
fällig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden.

Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Resfeuchtegehalt unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt im Bereich 45–1000 µm, besonders bevorzugt bei 45–850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 200–850 µm.

Erfindungsgemäß werden zur Vernetzung von acrylalthaltigen Polymeren Bis- oder Poly-2-oxazolidinone eingesetzt. Der erfindungsgemäße, neue Vernetzer läßt sich durch die Reaktion von Isocyanaten und Diepoxiden (Bis-2-Oxazolidinone) oder von Diisocyanaten mit Diepoxiden (Poly-2-oxazolidinone) herstellen. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Bildung von Bis-2-oxazolidinonen lautet:



Die Bildung von Poly-2-oxazolidinonen kann durch die allgemeine Reaktionsgleichung für die Polyaddition beschrieben werden:



$R_1$  und  $R_2$  haben die bereits erwähnte Bedeutung. Bei der Herstellung von Poly-2-oxazolidinonen kann dem Reaktionsgemisch eine gewisse Menge an Mono-Isocyanaten zugesetzt werden. Diese bewirken einen Abbruch der Polyaddition, wenn sie eingebaut werden. Die zugesetzte Menge an Mono-Isocyanaten muß dann so bemessen sein, daß sie zur gewünschten Kettenlänge der Poly-2-oxazolidinone führt. Der die Isocyanatgruppe tragende Rest ist dann die Endgruppe. In der Wiederholungseinheit des Polymeren haben sich durch die Polyadditionsreaktion zwei Oxazolidinoneinheiten gebildet wobei  $n$  ganzzahlig und größer als 1 ist. Diese Polyadditionsreaktion verläuft vorzugsweise, aber nicht ausschließlich, in polaren, aprotischen Lösungsmitteln, die weder mit dem Diisocyanat noch dem Diepoxid bei der vorgegebenen Temperatur reagieren. Aus aliphatischen Diisocyanaten entstehen mit Diepoxiden helle, niedrig-schmelzende Produkte, die z. B. in Dimethylformamid löslich sind. Dagegen ergibt die Reaktion von aromatischen Diisocyanaten meist dunkelgefärbte, weitgehend unlösliche und hochschmelzende Produkte.

Bei Verwendung aromatischer Diisocyanate ergeben sich meist hochschmelzende und schwerlösliche Produkte, daher wird die Verwendung von aliphatischen Diisocyanaten mit aliphatischen oder aromatischen Diepoxiden bevorzugt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Produkt hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien, und in Nonwovens.

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel dann mit den im Stand der Technik bekannten, Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

#### Methoden

##### 1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0,200 g trockenes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm × 60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 Minuten in einer 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch auswiegen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.

Retention CRC [g/g] = (Auswaage Teebeutel – Blindwert – Einwaage Hydrogel) ÷ Einwaage Hydrogel

## 2) Absorption unter Druck (0,3/0,5/0,7 psi)

5

Bei der Absorption unter Druck werden 0,900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm Durchmesser = 200 mm), welche soviel 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

15

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

$$AUL [g/g] = (W_b - W_a) / W_s$$

wobei  $W_b$  die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen ist,

20

$W_a$  die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen ist,

$W_s$  die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Meßzylinder und Abdeckplatte.

## Beispiele

25

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen den Effekt der Oberflächennachvernetzung auf die superabsorbierenden Polymere. Wie dem Fachmann bekannt ist, kann diese Nachvernetzung durch die Messung der Zentrifugenretention (CRC) und der Absorption unter Belastung (AUL) bestimmt werden. Bei dieser Oberflächenvernetzung sinkt die CRC typischerweise um 5–10 g/g, während die AUL 0.7 psi um ungefähr 10, die AUL 0,3 psi um mehr auf 20 g/g zunimmt.

30

## Beispiel 1

### Grundpolymer

35

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltriallylether unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol.-% bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

40

### Beispiel 1a und 1b

45

Das Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung folgender Zusammensetzung besprüht: 5% Methanol, 5% Wasser, 0,20% Bisoxazolidinon aus Herstellbeispiel 1 – bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird ein Teil des feuchten Produkts bei 170°C für 60 Minuten und der Rest bei 170°C für 90 Minuten im Umluft-trockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 micron abgesiebt, um Klumpen zu entfernen. Dies Beispiel zeigt, daß bei Verwendung von Bisoxazolidinonen keine Diolkomponente erforderlich ist, um eine Oberflächen-nachvernetzung zu erreichen.

50

### Beispiel 2

55

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Bisoxazolidinon aus Herstellbeispiel 2, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 bzw. 60 min getrocknet.

### Beispiel 3

60

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Polymer aus Herstellbeispiel 3, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Borsäure. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 und 90 min getrocknet.

65

### Beispiel 4

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die

# DE 198 07 992 C 1

Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Polymer aus Herstellbeispiel 4,5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 und 90 min getrocknet.

## Beispiel 5

5

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Polymer aus Herstellbeispiel 5,5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 und 90 min getrocknet.

10

## Beispiel 6

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Bisoxazolidinon aus Herstellbeispiel 2,5 Gew.-% Methanol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Dieses Beispiel zeigt, daß bei Verwendung von Bisoxazolidinonen keine Diolkomponente erforderlich ist, um eine Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 und 90 min getrocknet.

15

## Beispiel 7

20

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Poly-2-oxazolidinon aus Herstellbeispiel 5,5 Gew.-% Methanol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Dies Beispiel zeigt daß bei Verwendung von Poly-2-oxazolidinonen keine Diolkomponente erforderlich ist, um eine Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 und 90 min getrocknet.

25

## Beispiel 1 für Vernetzerherstellung

30

### Darstellung eines Bis-2-Oxazolidinons

#### Reaktionsprodukt aus Resorcinoldiglycidylether und Phenylisocyanat

35

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 0,1 mol Resorcinol-diglycidylether (ABCR) mit 0,2 mol Phenylisocyanat (Aldrich) unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF (Aldrich) erhitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Methanol gefällt und aus DMF/Methanol umkristallisiert.

Man erhält in hoher Ausbeute eine braun-gelbe Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 202°C. Das IR Spektrum zeigt die typische Bande für Oxazolidinone bei 1750 cm<sup>-1</sup>. Die Elementaranalyse ergibt: C: 67,2%, H: 5,3%, N: 6,0%

40

## Beispiel 2 für Vernetzerherstellung

### Darstellung eines Bis-2-Oxazolidinons

45

#### Reaktionsprodukt aus Bisphenol-A-bisglycidylether und Phenylisocyanat

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wird 0,1 mol Bisphenol-A-diglycidylether (Aldrich) mit 0,2 mol Phenylisocyanat unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3-4 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Methanol gefällt und aus Wasser Methanol (3 : 1) umkristallisiert. Man erhält in hoher Ausbeute eine braun-gelbe Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 131°C. Das IR Spektrum zeigt die typische Bande für Oxazolidinone bei 1760 cm<sup>-1</sup>. Die Elementaranalyse ergibt: C: 72,2%, H: 5,4%, N: 5,0%

50

55

## Beispiel 3 für Vernetzerherstellung

### Darstellung von Poly-2-oxazolidon

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wird 0,1 mol Bisphenol-A-diglycidylether mit 0,1 mol Hexamethylendiisocyanat unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Wasser gefällt und erneut in DMF gelöst und mit Wasser ausgefällt. Das Produkt läßt sich in Methanol und Methanol/Wasser Mischungen lösen. Es entsteht ein weißer Feststoff mit einem Schmelzbereich zwischen 105 und 120°C und einem Staudingerindex in destilliertem Wasser  $\eta_{sp}/c$  von 0,024 l/g.

60

65

# DE 198 07 992 C 1

## Beispiel 4 für Vernetzerherstellung

### Darstellung von Poly-2-oxazolidinon

5 In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wird 0,1 mol Butandioldiglycylether = 1,4-Bis-(2,3epoxypropoxy)-butan mit 0,1 mol Hexamethylendiisocyanat unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Methanol gefällt und aus Wasser/Methanol (3 : 1) umkristallisiert. Es ergibt sich eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die mit Methanol und Methanol/Wasser mischbar ist.

10

### Vergleichsbeispiel 5 (nicht erfindungsgemäß)

### Darstellung von Poly-2-oxazolidinon

15 In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wird 0,1 mol Hexandioldiglycylether = 1,4-Bis-(2,3epoxypropoxy)-hexan (ABCR) mit 0,1 mol Hexamethylendiisocyanat unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Methanol gefällt und aus Wasser/Methanol (3 : 1) umkristallisiert. Es ergibt sich eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die mit Methanol und Methanol/Wasser mischbar ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



erfindungsgemäße Beispiele	vernetzt mit Produkt aus Herstellbeispiel	Trocknungs- temperatur	Trocknungszeit	Katalysator/ Lösemittel	CRC [g/g]	AUL 0.3 psi [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]
Beispiel 1 - Grundpolymer		—	—	—	42	10	9
Beispiel 1a	1	170°C	60 min	kein Kat. MeOH / H <sub>2</sub> O	35	36	21
Beispiel 1b	1	170°C	90 min	kein Kat. MeOH / H <sub>2</sub> O	32	34	27
Beispiel 2a	2	175°C	30 min	kein Kat. PG / H <sub>2</sub> O	35	35	27
Beispiel 2b	2	175°C	60 min	kein Kat. PG / H <sub>2</sub> O	34	33	25
Beispiel 3a	3	175°C	60 min	0.2% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> · PG / H <sub>2</sub> O	32	35	25
Beispiel 3b	3	175°C	90 min	0.2% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> · PG / H <sub>2</sub> O	33	36	26

erfindungsgemäße Beispiele	vernetzt mit Produkt aus Herstellbeispiel	Trocknungs-temperatur	Trocknungszeit	Katalysator/ Lösemittel	CRC [g/g]	AUL 0.3 psi [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]
Beispiel 4a	4	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG/H <sub>2</sub> O	34	34	24
Beispiel 4b	4	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG/H <sub>2</sub> O	32	35	25
Beispiel 5a	5	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG/H <sub>2</sub> O	33	36	24
Beispiel 5b	5	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG/H <sub>2</sub> O	32	34	25
Beispiel 6a	2	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH/H <sub>2</sub> O	32	29	20
Beispiel 6b	2	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH/H <sub>2</sub> O	30	30	20
Beispiel 7a	5	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH/H <sub>2</sub> O	32	31	21
Beispiel 7b	5	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH/H <sub>2</sub> O	31	30	19



- Leerseite -